

## ⑫ 公開特許公報(A)

昭62-115440

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>G 03 C 1/71  
C 08 L 25/18  
G 03 C 1/00

識別記号

LEK  
3 1 1

庁内整理番号

8205-2H  
7602-4J  
7267-2H

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月27日

審査請求 未請求 発明の数 3 (全7頁)

⑮ 発明の名称 ホトレジスト組成物および  $\pi$ -置換オルガノメチルビニルアリアル  
エーテル材料

⑯ 特 願 昭61-223978

⑰ 出 願 昭61(1986)9月24日

優先権主張 ⑱ 1985年9月27日 ⑲ 米国(US) ⑳ 780768

㉑ 発 明 者 ジェームズ・ビンセン アメリカ合衆国、ニューヨーク州、クリフトン・パーク、  
ト・クリベロ カールトン・ロード、756番

㉒ 出 願 人 ゼネラル・エレクトリ アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ  
ック・カンパニー イ、リバーロード、1番

㉓ 代 理 人 弁理士 生沼 徳二

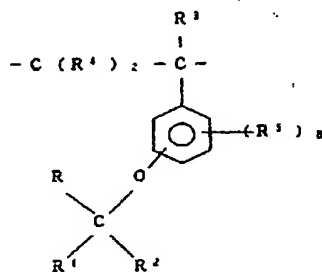
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ホトレジスト組成物および  $\pi$ -置換オルガノ  
メチルビニルアリアルエーテル材料

## 2. 特許請求の範囲

## 1. (A) 本質的に次式:



{式中のRはC<sub>(1-8)</sub>アルキル基およびC<sub>(8-14)</sub>  
アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、  
R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同じか異なる一価のC<sub>(1-8)</sub>アル  
キル基で、R<sup>3</sup>は水素およびC<sub>(1-8)</sub>アルキル  
から選ばれる一価の基で、R<sup>4</sup>は水素、C<sub>(1-3)</sub>  
アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価

の基でR<sup>5</sup>は同じか異なるC<sub>(1-8)</sub>アルキル基、  
Cl、Br、NO<sub>2</sub>、CN、C<sub>(1-8)</sub>アルコキシおよび  
C<sub>(1-8)</sub>アルキルエステルから選ばれ、aは0-  
2に等しい}の化学結合単位よりなるポリステレ  
ン、

(B) 有効量のカチオン性光開始剤および

(C) 成分(A)1部当り10-95部の

不活性有機溶剤

を含むホトレジスト組成物。

2. 重合体が化学結合した4- $\pi$ -ブトキシス  
チレン単位よりなる特許請求の範囲第1項記載の  
ホトレジスト組成物。

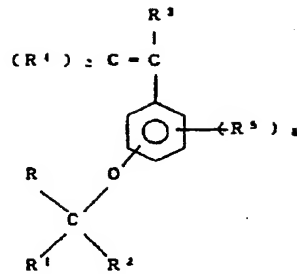
3. 重合体が化学結合した4- $\pi$ -ブトキシ-  
 $\alpha$ -メチルスチレン単位よりなる特許請求の範囲  
第1項記載のホトレジスト組成物。

4. 光開始剤としてジアリールヨードニウム塩  
を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジス  
ト組成物。

5. 光開始剤としてトリアリールスルホニウム  
塩を用いる特許請求の範囲第1項記載のホトレジ

スト組成物。

6. 次式：



〔式中のRはC(1-8)アルキル基およびC(6-14)アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同じか異なる一価のC(1-8)アルキル基で、R<sup>3</sup>は水素およびC(1-3)アルキルから選ばれる一価の基で、R<sup>4</sup>は水素、C(1-3)アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR<sup>5</sup>は同じか異なるC(1-8)アルキル基、Cl、Br、NO<sub>2</sub>、CN、C(1-8)アルコキシおよびC(1-8)アルキルエステルから選ばれ、aは0-2に等しい〕のアルケニルアリールエーテル。

ルキル基で、R<sup>3</sup>は水素およびC(1-3)アルキルから選ばれる一価の基で、R<sup>4</sup>は水素、C(1-3)アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR<sup>5</sup>は同じか異なるC(1-8)アルキル基、Cl、Br、NO<sub>2</sub>、CN、C(1-8)アルコキシおよびC(1-8)アルキルエステルから選ばれ、aは0-2に等しい〕の化学結合単位よりなる重合体。

3. 発明の詳細な説明

#### 発明の背景

種々の感光性重合体を種々の光増感剤と組合せて用いて、紫外線照射時に重合体に架橋を起すことが行われており、このような重合体の例として、メリル(Merrill)が米国特許第2,948,610号でアジド重合体を開示し、またミンスク(Minsk)が米国特許第2,725,372号でポリビニルアルコールの不飽和エステルを開示し、これらはそれぞれイーストマン・コダック社(Eastman Kodak)のホトレジストKPRおよびKMERである。

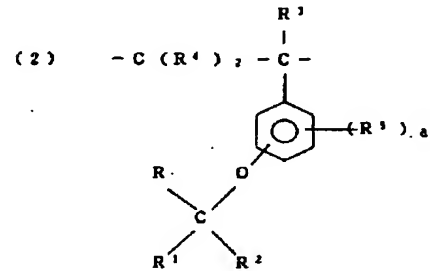
イトウらの米国特許第4,491,628号に、

7. 4-*t*-ブトキシスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

8. 4-*t*-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

9. 3-*t*-ブトキシスチレンである特許請求の範囲第6項記載のアルケニルアリールエーテル。

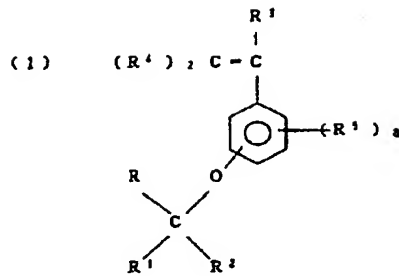
10. 本質的に次式：



〔式中のRはC(1-8)アルキル基およびC(6-14)アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同じか異なる一価のC(1-8)ア

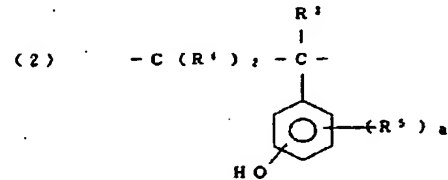
*t*-ブチルエステルや*t*-ブチルカーボネートなどの反復側基を有するポリスチレンのような重合体を光開始剤と組合せて用いることが開示されている。紫外線に暴露すると酸が発生し、これがスチリル*t*-ブチルエステルまたはスチリル*t*-ブチルカーボネートを対応する塩基可溶性フェノールに転化する。増感剤の波長を変える増感剤をこのホトレジストに加えることもできる。イトウらのポジまたはネガ型ホトレジスト組成物は従来のホトレジストより著しく有利であるが、ポリ-*t*-ブトキシカルボニルオキシスチレンまたは対応するポリ-*t*-ブトキシカルボニルオキシ- $\alpha$ -メチルスチレンを紫外線に暴露すると、二酸化炭素およびイソブチレンの両方、すなわち過剰量の気体状副生物が生成する。塩基水溶液に可溶な生成物または*n*-ヘキサンと塩化メチレンの混合物に可溶な生成物に転化でき、しかも過剰量の気体状副生物が発生しない、重合体材料を用いたポジまたはネガ型ホトレジスト組成物が得られれば望ましい。

本発明は、次式：



〔式中のRはC<sub>(1-8)</sub>アルキル基およびC<sub>(8-14)</sub>アリール基よりなる群から選ばれる一価の基で、R<sup>1</sup>およびR<sup>2</sup>は同じか異なる一価のC<sub>(1-8)</sub>アルキル基で、R<sup>3</sup>は水素およびC<sub>(1-3)</sub>アルキルから選ばれる一価の基で、R<sup>4</sup>は水素、C<sub>(1-8)</sub>アルキルおよびこれらの組合せから選ばれる一価の基でR<sup>5</sup>は同じか異なるC<sub>(1-8)</sub>アルキル基、Cl、Br、NO<sub>2</sub>、CN、C<sub>(1-8)</sub>アルコキシおよびC<sub>(1-8)</sub>アルキルエステルから選ばれ、aは0-2に等しい〕のt-置換オルガノメチルビニルアリールエーテル、例えばt-ブチルビニルアリー

ルエーテルが重合でき、得られる重合体が有効量のアリールオニウム塩（後述）と組み合わせるとホトレジストとして使用できることを見出してなしたものである。こうして得られるホトレジストは、次式：

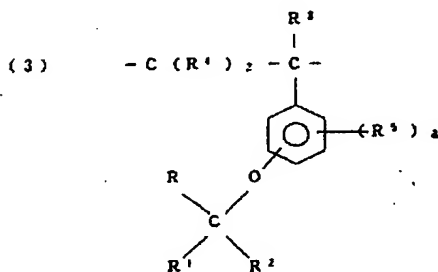


〔式中のR<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>およびaは前記定義の通り〕の化学結合単位を多数有するポジ型ホトレジストに転化することができる。本質的に式(2)の化学結合単位よりなる塩基可溶性重合体を生成する結果として、有利なことには、イソブチレンのような不飽和オレフィンが生成し、イトウらのホトレジスト法で生じる二酸化炭素のような気体状副生物を余分に発生することはない。

#### 発明の概要

本発明によれば、

(A) 本質的に次式：



〔式中のR、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>およびR<sup>5</sup>およびaは前記定義の通り〕の化学結合単位よりなるポリスチレン、

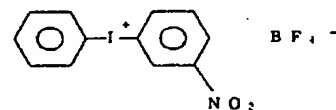
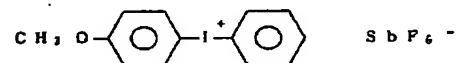
(B) 有効量のカチオン性光開始剤、および

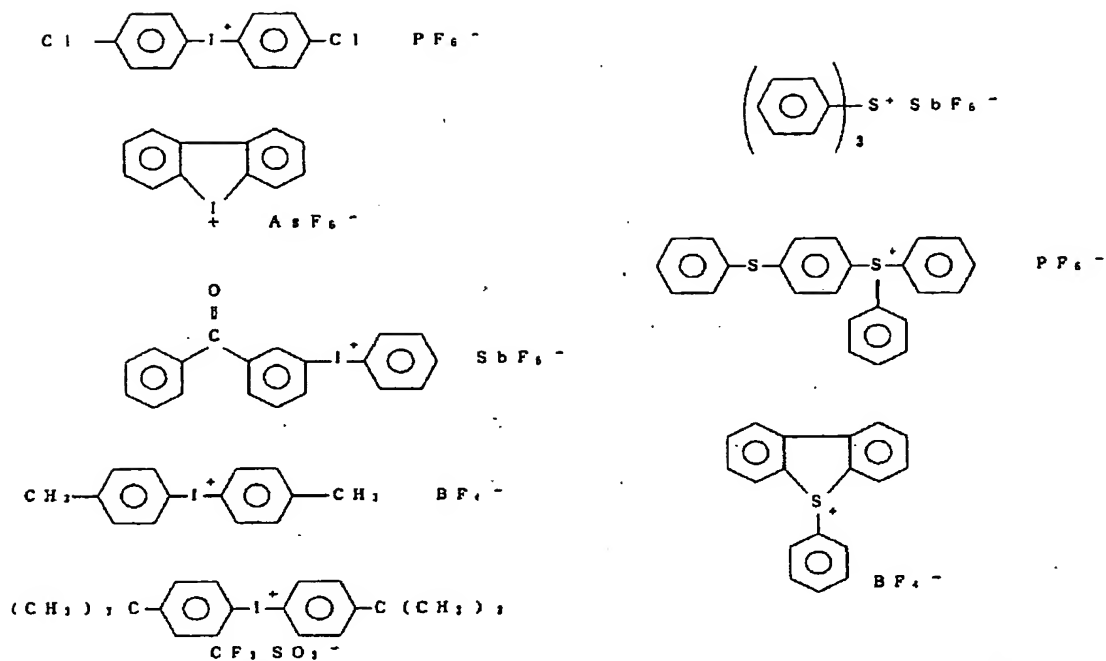
(C) 成分(A) 1部当り10-95部の不活性有機溶剤を含むホトレジスト組成物が提供される。

R、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>およびR<sup>3</sup>に含まれる一価のアルキル基は、例えば、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ペンチル、ヘキシルであり、R<sup>3</sup>および

R<sup>4</sup>に含まれる一価の基は、例えば、水素またはRに含まれるC<sub>(1-3)</sub>アルキルである。そのほかにRはフェニル、トリル、キシリルまたはこれらの置換されたものとなり得、一方R<sup>5</sup>はメトキシ、エトキシ、カルベトキシなどとなり得る。

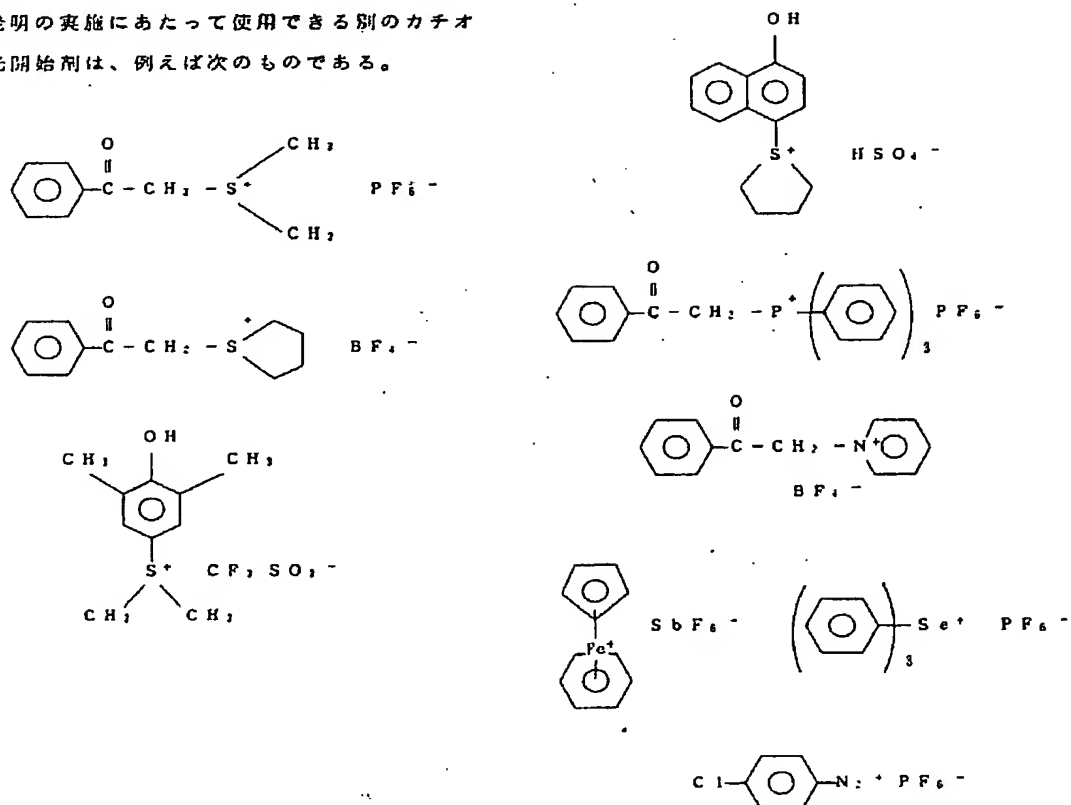
本発明の実施にあたって使用できるカチオン性光開始剤は、例えばジアリールヨードニウム塩であり、具体例には下記のものがある。





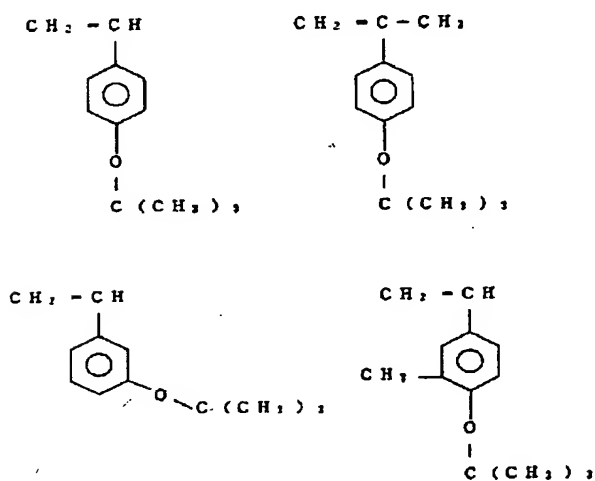
アリールスルホニウム塩も含まれ、その具体例には下記のものがある。

本発明の実施にあたって使用できる別のカチオン性光開始剤は、例えば次のものである。



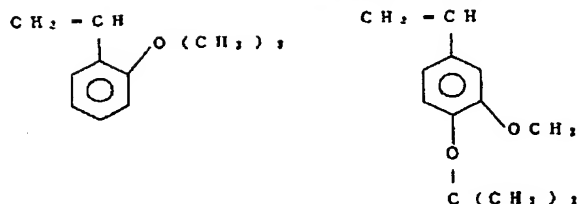
光開始剤の有効量は、前述した成分(A)、(B)および(C)のホトレジスト組成物の全重量に基づいて0.5-20重量%の光開始剤である。

式(1)に含まれるt-ブチルビニルアリアルエーテルの具体例には次のものがある。

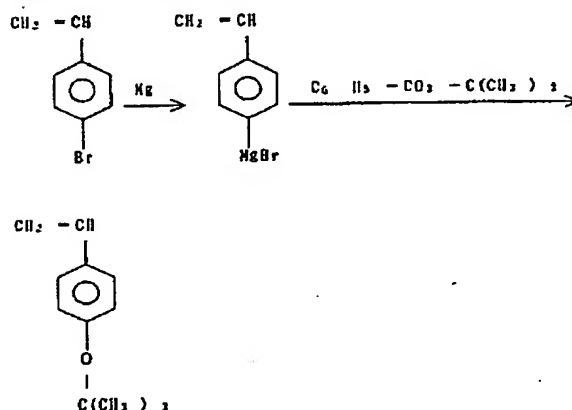


式(1)のt-ブチルビニルアリアルエーテルを本質的に式(3)の化学結合単位よりなる重合体に重合させるには、有効量の重合触媒、例えば過酸化ベンゾイル、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、過酸化ラウロイル、過酸化ジグミル、t-ブチルペルオキシビバレート、過酸化プロピオニルなどを用いて重合を行うことができる。重合触媒の有効量は、触媒と式(1)の範囲内のt-ブチルビニルアリアルエーテルとの重量に基づいて0.1-5重量%の触媒である。式(1)のt-ブチルビニルアリアルエーテルの重合は、窒素や貴ガスのような不活性雰囲気中で、不活性有機溶剤の存在下、25℃-180℃の範囲の温度で行うことができる。不活性有機溶剤としては、例えばベンゼン、トルエン、水、エタノール、シクロヘキサン、キシレン、クロロベンゼン、ジメチルホルムアミド、イソプロピルアルコールなどが適当である。

本質的に式(3)の化学結合単位よりなる本発明のホトレジスト組成物と組合せて用い得る不活



式(1)のt-ブチルアリアルビニルエーテルを製造する好適な方法は、例えば次の通りである。



性有機溶剤としては、例えば、1,2-ジメトキシエタン、セロソルブアセテート、シクロヘキサノン、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、クロロベンゼン、ジエチレングリコールジメチルエーテル、塩化メチレン、1,2-ジクロロエタン、ジオキサンなどが適当である。

特定の実施態様では、増感剤を本質的に式(3)の化学結合単位よりなるホトレジストと組合せて用いて、ホトレジストのスペクトル応答を長波長側へずらすことができる。これらの増感剤は、本質的に式(3)の化学結合単位よりなるポリスチレン、光開始剤および有機溶剤よりなるホトレジスト組成物の重量に基づいて、0.025-5重量%の量用いることができる。これらの増感剤の例には、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、アントラセン、ベリレン、ルベレン、ベンゾフェノン、アントラキノン、クリセン、アクリジンイエロー、9,10-ジフェニルアントラセン、9-エトキシアントラセン、ミヒラーケトン、ピレン、アントロン、チオキサントンがある。

本発明のホトレジスト組成物では、波長227-600nm(ナノメートル)の紫外線を用いた場合に、良好な結果が得られることを確かめた。しかし、場合によっては、電子ビームやX線も使用できる。ネガ型ホトレジストが望ましい場合には、ホトレジストを適当な支持体に標準のスピンキャスト法で塗布し、照射して酸触媒を遊離させた後、希塩基水溶液の代わりに有機溶剤の混合液、例えばn-ヘキサンと塩化メチレンを用いることができる。

当業者が本発明をうまく実施できるように、以下に実施例を限定としてではなく例示として説明する。部はすべて重量基準である。

#### 実施例1

窒素雰囲気下で激しくかきまぜながら、62.9g(0.34モル)の4-クロロスチレンおよび250mlの乾燥蒸留テトラヒドロフランを8.9g(0.37モル)のマグネシウム金属切り屑に、十分なテトラヒドロフランで切り屑をおおうようにして、滴加した。発熱反応を外部冷却によ

り制御して温度を60℃以下に保った。発熱がやんだ後、反応混合物を60℃に0.5時間、マグネシウムの大部分が消費されるまで加熱した。塩-氷浴を用いて反応混合物を0℃に冷却し、44g(0.23モル)の $\alpha$ -ブチルパーベンゾエートを80mlのテトラヒドロフランに溶解した溶液を温度を0℃-5℃の間に維持するような速度で加えた。添加完了後、かきまぜながら2時間におたって温度を25℃まで上昇させた。次に反応混合物を1000mlの3%塩酸に注入した。生成した油を200mlのエチルエーテルで数回、水溶液から抽出した。エーテル層を10%水酸化ナトリウム水溶液で2回洗い、次いで水で、洗液が中性になるまで洗った。次にエーテル層を硫酸ナトリウム上で乾燥し、回転エバポレータを用いてエーテルを除去した。残った黄白色の油に少量のイオノールを禁止剤として加え、生成物を分別蒸留した。沸点が45-46℃/0.03mmである4- $\alpha$ -ブトキシスチレンを収率20%で得た。プロトンNMRスペクトルを記録した。これは生成

物の構造と一致していた。

#### 元素分析

計算値(C<sub>12</sub>H<sub>18</sub>O) C81.82%; H9.09%

実測値 C81.64%; H8.89%

0.03gの2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを5gの上記4- $\alpha$ -ブトキシスチレンに溶解した溶液を、窒素でバージした後、容器に密封した。混合液を密封条件下で70℃に18時間加熱した。固形物が得られ、これを塩化メチレンに溶解し、メタノール中で沈澱させた。生成物を小片に細断し、メタノールで洗い、減圧下80℃で12時間乾燥した。4.78gの生成物が得られ、これは収率95.2%であった。製造法および塩化メチレン中でのGPC分析に基づいて、この生成物はM<sub>n</sub>=181,500g/モルおよびM<sub>w</sub>=437,000g/モルのポリ-4- $\alpha$ -ブトキシスチレンであった。この重合体のガラス転移温度は103℃であった。

#### 実施例2

実施例1の手順を繰返したが、本例では1.6

9g(0.70モル)のマグネシウム金属および100g(0.56モル)の4-クロロ- $\alpha$ -メチルスチレンを200mlのテトラヒドロフランに溶解して用いた。少量のヨウ化メチルを加えてグリニヤール反応を開始した。反応混合物を12時間還流した後、0℃で85gの $\alpha$ -ブチルパーベンゾエートを300mlのエチルエーテルに溶解した溶液を滴加した。4,4'-ジイソプロベニルビフェニルと同定される結晶生成物を油から分離し、混合物を濾過し、メタノールで洗ってこの油を回収した。メタノールをストリッピングした後、分別蒸留により4- $\alpha$ -ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレンを、沸点65-68℃/0.03mmの無色の液体として収率69.3%で単離した。

4- $\alpha$ -ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレンのカチオン重合を、窒素雰囲気中の密封条件下で、3.5gの4- $\alpha$ -ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン、1mlの1,2-ジクロロエタンおよび0.04gの4-メトキシジフェニルヨードニウムヘキサフルオロホスフェートで行った。混合物を-28

でから $-50^{\circ}\text{C}$ に冷却し、450ワットのハノビア(Hanovia)中圧水銀アークランプを用いて1時間照射した。照射後、粘稠な重合体混合物を $-30^{\circ}\text{C}$ で0.5時間静置し、次いでメタノール中で沈澱させた。重合体を濾過し、メタノールで洗い、次いで真空下で乾燥し、 $M_n = 10,173$  g/モルおよび $M_w = 15,495$  g/モルのポリ-4-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレン0.8 gを得た。

### 実施例3

実施例1をすべての点について繰返したが、本例では4-クロロスチレンの代りに3-ブロモスチレンを用いた。3-ブトキシスチレンである生成物を分別蒸留により精製し、沸点 $50-52^{\circ}\text{C}/0.05\text{mm}$ の純粋な単量体を次の重合に用いた。0.36 gの2,2'-アソビスイソブチロニトリルと15.0 gの3-ブトキシスチレンの混合物を窒素下で重合フラスコに密封した。重合を $70^{\circ}\text{C}$ で18時間行った。重合体を実施例1に記載した通りに単離した。

0.5 gのポリ-4-ブトキシスチレン、0.2 gのジ(4-ブチルフェニル)ヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、0.0037 gのペリレンおよび5 mlのグライムを含有するホトレジスト溶液を製造した。この溶液を直径4インチのシリコンウェーハにスピンコートし、 $100^{\circ}\text{C}$ で30分間焼付けた。多重密度マスク付きのパーキン・エルマー(Perkin Elmer)111投影アライナを用いてウェーハを露光した。n-ヘキサンとクロロホルムの3:1混合液を用いて、ウェーハをネガモードで現像した。走査速度320で最良の結果が得られた。1.5  $\mu\text{m}$ までのラインを解像し、2.5  $\mu\text{m}$ のラインで解像度良好であった。

上述した実施例は、ホトレジスト組成物をマスクするのに用い得る極めて多数の変数ならびにアルケニルアリアルエーテルおよびそれから得られる重合体のごく一部に関するものであるが、本発明は、実施例に先立つ説明からわかるように、はるかに広い範囲のホトレジスト組成物ならびにこ

### 実施例4

0.5 gのポリ-4-ブトキシスチレン、0.1 gのジ(4-ブチルフェニル)ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネートおよび7 mlのグライムよりなる溶液を、数個の直径3インチのシリコンウェーハにスピンコートした。次にウェーハを $100^{\circ}\text{C}$ で30分間焼付け、次に金属接点材およびGE H3T7中圧水銀アークランプを用いてプリントした。2秒間の照射後、 $100^{\circ}\text{C}$ で5秒間の後焼付けを行った。ウェーハを1.6 N NaOHに1分間浸漬することによりウェーハを現像した。鮮明な輪郭のはっきりしたポジイメージが得られた。

ポリ-4-ブトキシ- $\alpha$ -メチルスチレンに基づくホトレジストを用いて、上記と同じ手順を繰返した。最初にシリコンウェーハを5秒間照射し、 $100^{\circ}\text{C}$ で10秒間の後焼付けをし、1.6 N NaOHで1分間現像することにより、ポジトーンのイメージが得られた。

### 実施例5

の組成物の製造に用いるアルケニルアリアルエーテル材料に関することを理解すべきである。

特許出願人

ゼネラル・エレクトリック・カンパニイ  
代理人 (7630) 生 沼 徳 二